



## Khả năng xúc tác điện hóa dopamine của nano bạc trên điện cực graphen/poly(1,8-diaminonaphthalen)

## Electrocatalytic activity for dopamine of silver nanoparticle onto graphene/poly(1,8-diaminonaphthalene) electrodes

Giáp Văn Hưng<sup>1</sup>, Nguyễn Lê Huy<sup>1</sup>, Bùi Thị Hồng Vân<sup>1</sup>, Nguyễn Tuấn Dung<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Tuyết Mai<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

<sup>2</sup>*Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

\*Email: [mai.nguyenthituyet1@hust.edu.vn](mailto:mai.nguyenthituyet1@hust.edu.vn)

### ARTICLE INFO

Received: 10/3/2020

Accepted: 28/3/2020

### Keywords:

Dopamine, Electrocatalytic, Silver nanoparticles, graphene, poly(1,8-diaminonaphthalene)

### ABSTRACT

In this research, we report on the synthesis and electrochemical characterization of a poly(1,8-diaminonaphthalene)/graphene composite film which is capable to adsorb  $\text{Ag}^+$  ions toward to the dopamine sensing application. The present of graphene significantly improved the structural morphology and electrochemical activities of the pristine polymer, the adsorption capacity for  $\text{Ag}^+$  ions and the conductivities of the composite were enhanced. The graphene/poly(1,8-diaminonaphthalene)-Ag modified glassy carbon electrode was used to the ability of electrocatalytic activity dopamine in phosphate buffer solution by differential pulse voltammetry. The results open up the path for designing other dopamine sensing based on our novel approach.

### Giới thiệu chung

Những năm gần đây việc nghiên cứu chế tạo điện cực polyme nhận được nhiều sự quan tâm của đông đảo các nhà khoa học [1]. Điện cực polyme ngày nay không chỉ được sử dụng như tác nhân trung gian mà còn đóng vai trò như những thụ thể dò (probe) hay có khả năng phản ứng trực tiếp trong các ứng dụng cảm biến [2, 3]. Poly(1,8-diaminonaphthalen), P(1,8DAN), là một polyme dẫn điện tử được tổng hợp lần đầu tiên vào những năm 1900 bởi K. Jackowska [4, 5]. Sự đa dạng các các nhóm amin và imin trong mạch polyme cùng khả năng tạo màng mỏng có khả năng bám dính tốt trên các vật liệu trơ được coi là những tính năng nổi bật của loại vật liệu này. Chính sự đa dạng và vị trí không gian của các nhóm chức của P(1,8DAN) đã giúp polyme này có đặc tính hấp phụ tốt các cation kim loại

như  $\text{Cu}^{2+}$  [4, 5],  $\text{Ag}^+$  [5, 6],  $\text{Hg}^{2+}$  [7],  $\text{Cr}^{6+}$  [8]. Nhiều nghiên cứu cho thấy  $\text{Ag}^+$  là một trong những loại cation có khả năng hấp phụ mạnh trên bề mặt P(1,8DAN) [5, 6, 9] và có thể được sử dụng dưới dạng các hạt nano làm cảm biến điện hóa [10].

Tuy nhiên, nhược điểm chính của P(1,8DAN) đó là độ dẫn điện kém và dễ bị suy thoái tại các môi trường có pH cao đã hạn chế tính ứng dụng của polyme này trong lĩnh vực cảm biến điện hóa. Sự xuất hiện của vật liệu 2D graphen (Gr) với các tính chất quang và điện nổi trội đang trở thành trung tâm cho các nghiên cứu, ứng dụng trong đó có lĩnh vực điện hóa [11]. Trong xu hướng đó, vật liệu lai, vật liệu composit giữa polyme dẫn điện và graphen đặc biệt hấp dẫn do kết hợp được các ưu điểm của cả hai vật liệu thành phần như hoạt tính điện hóa, độ dẫn điện, độ bền cơ học, độ ổn định và khả năng gia công [12].

Dopamin (DA) là một trong số các catecholamine đóng vai trò quan trọng đối với hệ thần kinh trung ương kiểm soát sự vận động, chức năng thận, hệ hocmon, tim mạch. Lượng DA trong cơ thể là thông số quan trọng đánh giá một số vấn đề về thần kinh, giấc ngủ và hoạt động của não bộ. Do DA có khả năng oxy hóa-khử điện hóa nên các kỹ thuật điện hóa được coi là lý tưởng để xác định DA. Các hạt nano bạc (AgNPs) đã được sử dụng trong các cảm biến xác định DA. Đáng chú ý như H. Vidya và cộng sự đã tổng hợp một bước AgNPs làm điện cực xác định đồng thời axit ascorbic và DA [13]; J.W. Shin và cộng sự chế tạo AgNPs trên điện cực graphen cho thấy sự tăng cường tín hiệu điện hóa với DA [14]; K. Barman đã cho các AgNPs lên các nhóm amin của penicillamine trên điện cực Au làm cảm biến xác định DA trong sự có mặt của axit ascorbic và axit uric ở nồng độ cao [15]; hay K. Ghanbari và cộng sự đã chế tạo điện hóa AgNPs trên điện cực polyaniline/graphen oxit để xác định đồng thời axit ascorbic, DA và axit uric [16]. Các kết quả đều cho thấy, với sự có mặt của AgNPs, có sự cải thiện đáng kể tín hiệu hồi đáp nhờ khả năng xúc tác và hình thành các trung tâm dẫn truyền điện tử trên bề mặt điện cực.

Với các đặc tính như trên, trong nội dung nghiên cứu này, vật liệu phức hợp nanocomposit graphen/poly(1,8-diaminonaphthalen)-bạc, viết tắt là Gr/P(1,8DAN)-Ag, được chế tạo và được kỳ vọng hình thành thành một loại điện cực mới có khả năng xúc tác điện hóa mạnh cho phân tích dopamine (DA).

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất và thiết bị

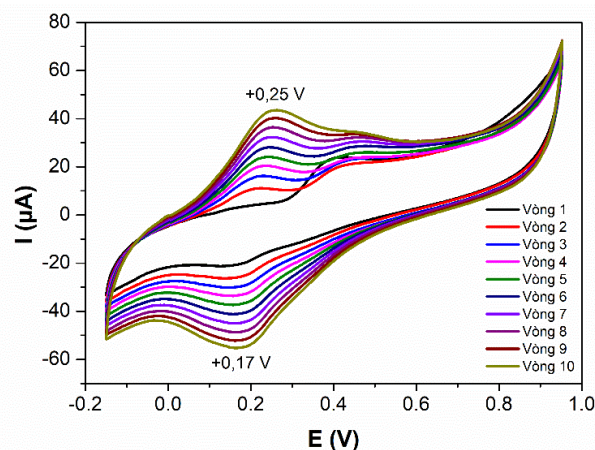
Monome 1,8-diaminonaphthalen (1,8DAN),  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ , Dopamine (3,4-dihydroxyphenethylamine; DA) được mua từ hãng Sigma-Aldrich. Dung dịch đệm photphat (PBS, pH = 7) được chuẩn bị từ  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,1 M và  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 M. Dung dịch DA chuẩn bị trước mỗi thí nghiệm và bảo quản trong bình thủy tinh tối màu. Bột graphen đơn lớp (ACS Material, đường kính các tấm phân bố từ 0,4-5  $\mu\text{m}$ , chiều dày 0,6-1,2 nm, bề mặt riêng đo theo BET từ  $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , điện trở  $< 0,3 \Omega\cdot\text{cm}$ ).

Quá trình tổng hợp vật liệu và nghiên cứu tính chất điện hóa sử dụng máy điện hoá Metrohm Autolab PGSTAT302N điều khiển bằng phần mềm Nova 2.1 với hệ ba điện cực gồm điện cực đối là thanh bạch kim, điện cực so sánh là điện cực calomen bão hòa KCl

(SCE), và điện cực làm việc là điện cực than thủy tinh (GC) đường kính 3,0 mm. Nghiên cứu các đặc trưng liên kết nguyên tử được đánh giá qua máy quang phổ điện tử tia X (XPS) Alpha 110 (Thermo Fischer Scientific) với nguồn đơn sắc  $\text{Al-K}\alpha$  ( $h\nu = 1486,7 \text{ eV}$ ) hoạt động tại 20 eV. Đánh giá thành phần % nguyên tố được thực hiện qua phân tích phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) trên máy hiển vi điện tử quét (SEM) JSM 6610 LA-Jeol. Các phép đo XPS và SEM-EDS được thực hiện trên điện cực indi-thiếc oxit (ITO) và được thực hiện trong cùng điều kiện với như với điện cực GC.

### Chế tạo điện cực composit Gr/P(1,8DAN)-Ag

Điện cực GC được mài bóng bằng bột  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,3  $\mu\text{m}$ , sau đó được rửa sạch bằng nước cất và thổi khô trong dòng khí trơ. Tiếp theo, 5  $\mu\text{L}$  hệ phân tán Gr trong nước, nồng độ 0,025 mg/L được nhỏ lên trên điện cực và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Tiến hành trùng hợp điện hóa tạo màng P(1,8DAN) trên điện cực GC/Gr bằng kỹ thuật quét thế vòng đa chu kỳ (CV) từ -0,15 tới +1,0 V (theo SCE), tốc độ quét thế 50 mV/s trong dung môi  $\text{HClO}_4$  1 M có chứa monome 1,8DAN 1 mM và  $\text{LiClO}_4$  0,1 M.



Hình 1: Đường phân cực CV quá trình trùng hợp P(1,8DAN) trên điện cực GC/Gr

Sau 10 đường phân cực CV (hình 1) cho thấy màng P(1,8DAN) đã hình thành trên điện cực GC/Gr và có hoạt tính điện hóa tốt. Kết quả này phù hợp với công bố trước của chúng tôi về vai trò của Gr trong quá trình trùng hợp màng P(1,8DAN) [17]. Điện cực sau đó được rửa sạch bằng nước cất và ký hiệu là điện cực GC/Gr/P(1,8DAN).

Bước tiếp theo ion  $\text{Ag}^+$  được hấp phụ lên trên màng P(1,8DAN) bằng cách ngâm điện cực GC/Gr/P(1,8DAN) trong dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,01 M trong 60 phút tại nhiệt độ phòng. Cuối cùng điện cực được rửa bằng nước cất để loại bỏ các ion kim loại không tham gia tương tác

với polyme và để khô ở nhiệt độ phòng, điện cực thu được ký hiệu là GC/Gr/ P(1,8DAN)-Ag.

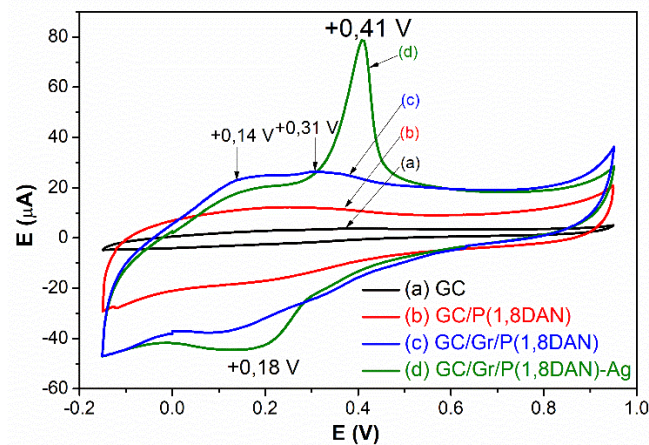
**Đánh giá tính chất điện hóa**

Tính chất điện hóa của các điện cực được đánh giá bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (Cyclic voltammetry, CV) tốc độ quét thế từ 50 mV/s trong khoảng thế từ -0,15 V tới +0,95 V (theo SCE). Các phép đo Vôn-Ampe xung vi phân (DPV) được thực hiện trong dung dịch đệm PBS theo chiều anot từ 0.3 V tới +0.3 V với biên độ xung: 25 mV, độ rộng xung 100 ms và tốc độ quét thế là 50 mV/s.

**Kết quả và thảo luận**

**Đặc trưng điện hóa**

Đường cong phân cực CV của màng nanocomposite Gr/P(1,8DAN)-Ag trên điện cực GC trong HClO<sub>4</sub> 0,1 M được đưa ra tại hình 2 cùng với đó các điện cực GC, GC/P(1,8DAN), GC/Gr/P(1,8DAN) cũng được chuẩn bị trong cùng điều kiện để so sánh.



Hình 2: Đường phân cực CV của điện cực (a) GC; (b) GC/P(1,8DAN); (c) GC/Gr/P(1,8DAN) và (d) GC/Gr/P(1,8DAN)-Ag trong HClO<sub>4</sub> 0,1 M, tốc độ quét thế 50 mV/s

Có thể thấy, nếu như điện lượng Q chuyển qua trong quá trình đo đường phân cực CV của điện cực GC (hình 2, đường a) là rất nhỏ thì sau khi biến tính bởi P(1,8DAN) (hình 2, đường b) đã có sự gia tăng đáng

kể. Với sự có mặt của Gr, vật liệu composit Gr/P(1,8DAN), hình 2, đường c, không chỉ cho thấy điện lượng chuyển qua tăng hơn mà còn có xuất hiện tương đối rõ hai pic tại +0,14 và +0,31 V trên đường anot. Các pic này đặc trưng cho sự di chuyển của các ion ClO<sub>4</sub> được doping/dedoping trên polyme P(1,8DAN) [18].

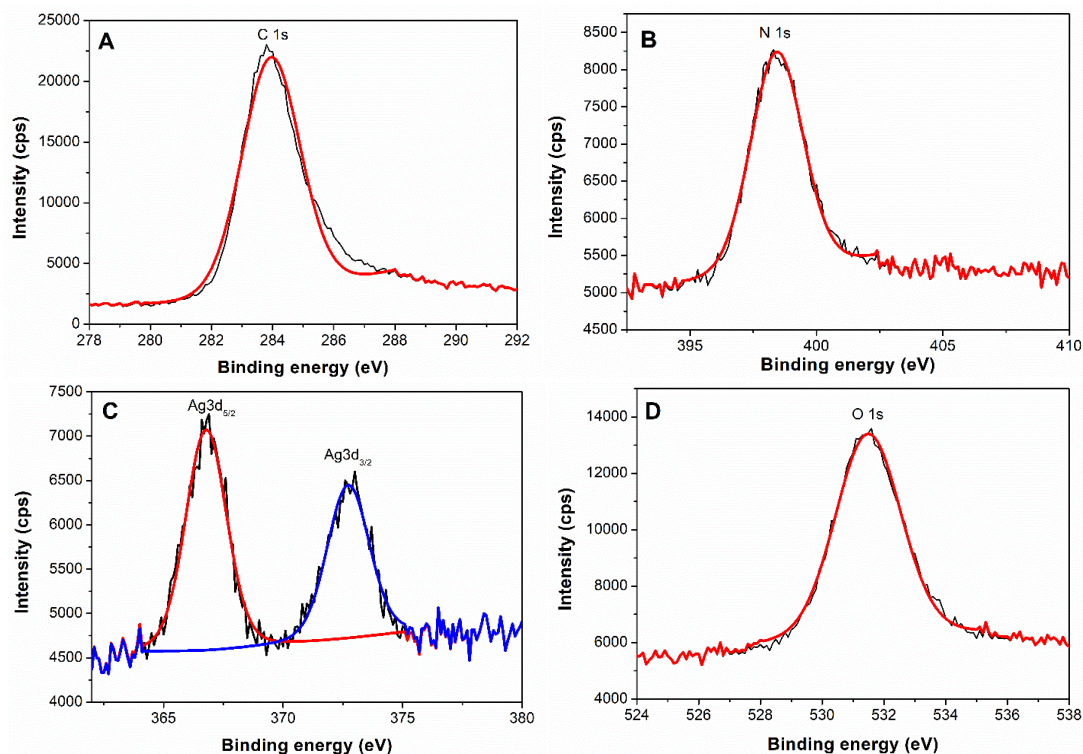
Như vậy, vật liệu Gr có bề mặt riêng vượt trội và độ linh động điện tử cao đã không những cải thiện bề mặt làm việc mà còn gia tăng khả năng trao đổi điện tử với dung dịch điện ly giúp tính chất điện hóa của P(1,8DAN) thể hiện rõ nét hơn. Tại hình 2, đường d, sau khi hấp phụ ion Ag<sup>+</sup> lên trên bề mặt, điện cực phức hợp Gr/P(1,8DAN)-Ag cho thấy xuất hiện một pic rất cao và rõ ràng theo chiều anot tại +0,41 V. Kết quả này phù hợp với các báo cáo trước đây về khả năng tạo phức giữa P(1,8DAN) với Ag<sup>+</sup>. Khi được đưa vào hệ điện hóa, Ag<sup>+</sup> trên bề mặt điện cực sẽ thực hiện quá trình lắng đọng (deposition, +0,18V) và hòa tan (stripping, +0,41V) theo tiến trình quét thế vòng.

**Kết quả đo XPS và EDS**

Để làm rõ hơn đặc trưng liên kết nguyên tố trên điện cực phức hợp Gr/P(1,8DAN)-Ag, phổ XPS của các nguyên tố chính là C, N, O và Ag được đưa ra tại hình 3.

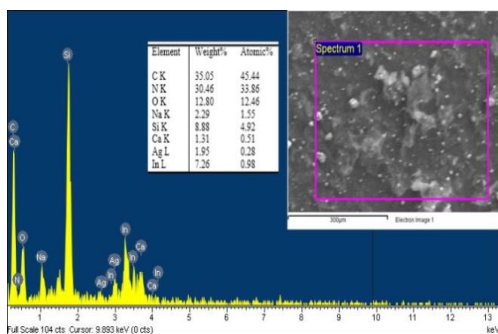
Năng lượng obitan C 1s (hình 3A) hiển thị pic khá mạnh có năng lượng tương ứng là 284,0 eV, được xác định là C sp<sup>2</sup> ứng với liên kết C=N. Pic có năng lượng liên kết 398,4 eV được xác định là của N sp<sup>2</sup> (hình 3B) tương ứng với các nhóm amin và tồn tại chỉ ở duy nhất một trạng thái hóa trị và không có sự tồn dư NO<sub>3</sub><sup>-</sup> trong vật liệu. Đối với orbital Ag 3d (hình 3C) hiển thị hai pic khá mạnh có năng lượng tương ứng là 366,8 eV và 372,7 eV, rất đặc trưng cho cặp spin-orbit 3d<sub>5/2</sub> và 3d<sub>3/2</sub> chỉ dấu sự có mặt ion Ag trên bề mặt điện cực [19]. Ngoài ra, còn có oxy với pic tại năng lượng liên kết 531,9 eV (hình 3D) ứng với liên kết Ag-O có thể do sự oxy hóa và nước từ khí quyển trong quá trình khảo sát vật liệu.

Các pic đặc trưng của Ag 3d và N 1s trên phổ XPS chứng tỏ chỉ có các cation Ag<sup>+</sup> được hấp phụ lên trên bề mặt polyme và xác nhận sự hình thành vật liệu composit phức hợp P(1,8DAN)-Ag.



Hình 3: Phổ XPS của (A) C 1s, (B) N 1s, (C) O 1s và (D) Ag 3d màng nanocomposit Gr/P(1,8DAN)-Ag

Kết quả phân tích phổ SEM-EDS (hình 4) của màng nanocomposit Gr/P(1,8DAN)-Ag trên đế ITO cho thấy ngoài C, N, O và Ag (là thành phần hợp thức có trong nguyên liệu chế tạo vật liệu) thì còn có một số nguyên tố khác như Na, Si, Ca và In. Sự xuất hiện vạch các kim loại này trên phổ là do quá trình đo mẫu được thực hiện ngay trên đế kính ITO nên các tín hiệu đo là cộng hợp của bề mặt màng composit và đế. Sau khi tính toán lại dựa trên các nguyên tố hợp thức có trên mẫu là C, H, N và Ag cho thấy hàm lượng Ag trong mẫu vào khoảng 2,89 %.



Hình 4: Phổ SEM-EDS của màng nanocomposit Gr/P(1,8DAN)-Ag trên đế ITO

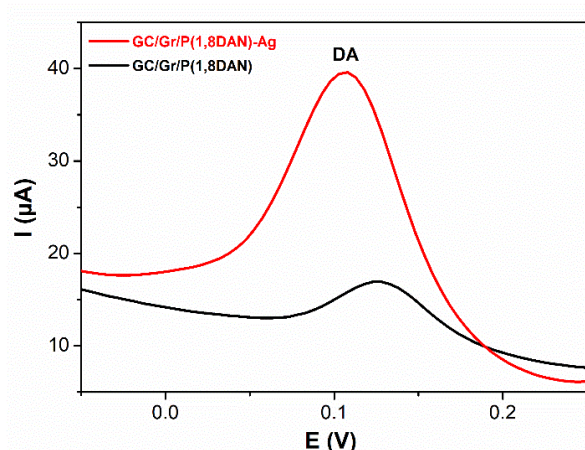
Như vậy, bằng phương pháp tổng hợp điện hóa kết hợp với quá trình hấp phụ ion  $Ag^+$  đã chế tạo

thành công điện cực phức hợp GC/Gr/P(1,8DAN)-Ag. Phương pháp này cho phép kiểm soát tốt hơn bề mặt và phân bố chính xác  $Ag^+$ , nhờ khả năng tạo phức của  $Ag^+$  với các nhóm imin và amin, trên mạch polyme.

#### Tính nhạy điện hóa với dopamine

Để đánh giá tính nhạy điện hóa của điện cực phức hợp GC/Gr/P(1,8DAN)-Ag với dopamine, trong nghiên cứu này, kỹ thuật Volt-Ampe xung vi phân (DPV) được sử dụng. Đường đáp ứng điện hóa DPV của điện cực GC/Gr/P(1,8DAN)-Ag trong dung dịch đệm PBS (pH = 7) có chứa DA 38  $\mu M$  được đưa ra tại hình 5. Một điện cực khác không có mặt nguyên tố bạc là GC/Gr/P(1,8DAN) cũng được thực nghiệm trong cùng điều kiện để so sánh.

Kết quả cho thấy pic oxy hóa của DA trên điện cực GC/Gr/P(1,8DAN)-Ag cao hơn khoảng 2,3 lần so với điện cực GC/Gr/P(1,8DAN). Thêm vào đó, tại điện cực GC/Gr/P(1,8DAN)-Ag vị trí pic oxy hóa của DA có sự dịch chuyển khoảng 30 mV về phía âm hơn. Điều này chứng tỏ sự có mặt của Ag trên điện cực Gr/P(1,8DAN) đã có hiệu ứng xúc tác điện hóa cho phản ứng oxy hóa DA giúp cải thiện tín hiệu dòng điện và khả năng truyền dẫn điện tử trên nền polyme.



Hình 5: Tín hiệu điện hóa DPV của điện cực GC/Gr/P(1,8DAN) và GC/Gr/P(1,8DAN)-Ag trong đệm PBS có chứa DA 38  $\mu\text{M}$ .

## Kết luận

Trong bài báo cáo này, chúng tôi đã trình bày quá trình chế tạo điện cực màng tổ hợp Gr/P(1,8DAN)-Ag bằng kỹ thuật điện hóa kết hợp với quá trình hấp phụ. Các ion  $\text{Ag}^+$  được hấp phụ một cách có kiểm soát trên bề mặt P(1,8DAN) giúp điện cực có sự đồng nhất hơn trong quá trình chế tạo. Nghiên cứu cũng đã chỉ ra khả năng xúc tác điện hóa tốt của Ag trên bề mặt điện cực với DA. Đây là tiền đề để phát triển các nghiên cứu tiếp theo khi sử dụng Gr/P(1,8DAN)-Ag như một cảm biến điện hóa hiệu quả trong phân tích DA.

## Tài liệu tham khảo

- Maryam Naseri, Lida Fotouhi, Ali Ehsani, *The Chemical Record* 18 (2018) 599-618.
- Vithyasaahar Sethumadhavan, Sam Rudd, Eliza Switalska, Kamil Zuber, Peter Teasdale, Drew Evans, *BMC Materials* 1 (2019) 4.
- Jadwiga Sołoduch, Joanna Cabaj, *Conducting Polymers in Sensor Design*, in: F. Yilmaz (Ed.), *Conducting Polymers*, IntechOpen2016.
- B. J. Pałys, M. Skompska, K. Jackowska, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 433 (1997) 41-48.
- K. Jackowska, A. Kudelski, J. Bukowska, *Materials Science Forum* 191 (1995) 247-250.
- Xin-Gui Li, Mei-Rong Huang, Sheng-Xian Li, *Acta Materialia* 52 (2004) 5363-5374.
- Dzung Tuan Nguyen, Lam Dai Tran, Huy Le Nguyen, Binh Hai Nguyen, Nguyen Van Hieu, *Talanta* 85 (2011) 2445-2450.
- Qin Li, Yan Qian, Hao Cui, Qiu Zhang, Rong Tang, Jianping Zhai, *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 715-721.
- Nguyen Le Huy, Duong Thi Hanh, Vu Hoang Duy, Nguyen Tuan Dung, *Journal of Science & Technology (Technical Universities)* 87 (2012) 23-26.
- Khalid M. Hassan, Ghada M. Elhaddad, Magdi AbdelAzzem, *Microchimica Acta* 186 (2019) 440.
- Matthew J. Allen, Vincent C. Tung, Richard B. Kaner, *Chemical Reviews* 110 (2010) 132-145.
- Gagan Kaur, Raju Adhikari, Peter Cass, Mark Bown, Pathiraja Gunatillake, *RSC Advances* 5 (2015) 37553-37567.
- H. Vidya, B. E. Kumara Swamy, Mark Schell, *Journal of Molecular Liquids* 214 (2016) 298-305.
- Jae-Wook Shin, Kyeong-Jun Kim, Jinho Yoon, Jinhee Jo, Waleed Ahmed El-Said, Jeong-Woo Choi, *Sensors (Basel)* 17 (2017) 2771.
- Koushik Barman, Sk Jasimuddin, *RSC Advances* 6 (2016) 99983-99988.
- Kh Ghanbari, M. Moloudi, S. Bonyadi, *J. Electrochem. Sci. Technol* 10 (2019) 361-372.
- Vũ Văn Trọng, Trương Thị Hồng Ngọc, Lê Quân, Vũ Văn Huy, Bùi Thanh Duy, Nguyễn Lê Huy, Nguyễn Văn Anh, Nguyễn Tuấn Dung, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* 129 (2018) 054-058.
- Magdalena Tagowska, Barbara Pałys, Maciej Mazur, Magdalena Skompska, Krystyna Jackowska, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2363-2370.
- A. Nithya, H. L. JeevaKumari, K. Rokesh, K. Ruckmani, K. Jeganathan, K. Jothivenkatachalam, *Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology* 153 (2015) 412-422.